

**RESIN APPLIED COMPOSITE FOIL, PRODUCTION THEREOF,
MULTILAYERED COPPER CLAD LAMINATED SHEET USING COMPOSITE
FOIL AND PRODUCTION OF MULTILAYERED PRINTED WIRING BOARD****Publication number:** JP2000043188 (A)**Publication date:** 2000-02-15**Inventor(s):** SATO TETSURO; ASAI TSUTOMU; IWAKIRI KENICHIRO**Applicant(s):** MITSUI MINING & SMELTING CO**Classification:****- International:** H05K3/00; B32B15/08; H05K3/02; H05K3/46; H05K3/00; B32B15/08; H05K3/02; H05K3/46; (IPC1-7): B32B15/08; H05K3/00; H05K3/46**- European:** B32B15/08; H05K3/02C2**Application number:** JP19990136998 19990518**Priority number(s):** JP19990136998 19990518; JP19980166199 19980529**Also published as:**

JP3612594 (B2)

EP0960725 (A2)

EP0960725 (A3)

EP0960725 (B1)

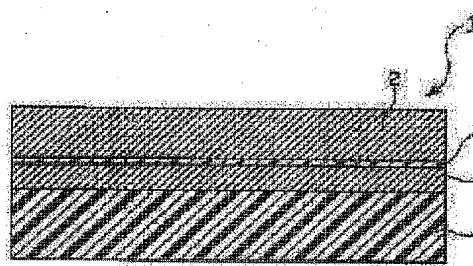
US6652962 (B1)

more >>

Abstract of JP 2000043188 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin applied composite foil not generating expansion or separation between a support metal layer and an extremely thin copper foil at a time of the production of a copper clad laminated sheet and capable of easily separating the support metal layer after lamination and a method for producing the same, a method for producing a multilayered copper clad laminated sheet excellent in processability by laser or plasma and using the resin applied composite foil and a method for producing a fine circuit or a multilayered printed wiring board having a via hole.

SOLUTION: A resin applied composite foil is constituted by providing an org. insulating layer 5 on the extremely thin copper foil 4 provided to a support metal layer 2 through an org. release layer 3. A process for forming the extremely thin copper foil layer 4 on the org. release layer 3 and further forming the org. insulating layer 5 on the extremely thin copper foil layer 4 is included.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-43188

(P2000-43188A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51)Int.Cl⁷

B 32 B 15/08
H 05 K 3/00

3/46

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

B 32 B 15/08
H 05 K 3/00

J
R
N
B
N

3/46

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-136998

(22)出願日 平成11年5月18日 (1999.5.18)

(31)優先権主張番号 特願平10-166199

(32)優先日 平成10年5月29日 (1998.5.29)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 佐藤哲朗

埼玉県上尾市上尾村鎌倉橋656-2 三井

金属鉱業株式会社銅箔事業部内

(72)発明者 浅井務

埼玉県上尾市上尾村鎌倉橋656-2 三井

金属鉱業株式会社銅箔事業部内

(72)発明者 岩切健一郎

埼玉県上尾市上尾村鎌倉橋656-2 三井

金属鉱業株式会社銅箔事業部内

(74)代理人 100081994

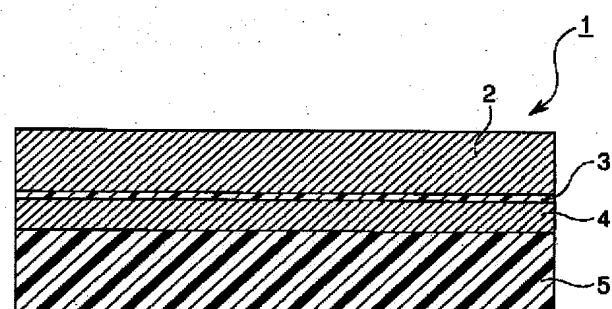
弁理士 鈴木俊一郎 (外3名)

(54)【発明の名称】樹脂付複合箔およびその製造方法並びに該複合箔を用いた多層銅張り積層板および多層プリント配線板の製造方法

(57)【要約】

【課題】銅張り積層板製造時に支持体金属層と極薄銅箔との間で、彫れや剥離を起こすことなく、かつ積層後は容易に支持体金属層を剥離することができる樹脂付複合箔およびその製造方法、レーザー、プラズマによる加工性に優れた該樹脂付複合箔を用いた多層銅張り積層板の製造方法および微細な回路やバイアホールを有する多層プリント配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】支持体金属層上に有機系剥離層を介して設けられた極薄銅箔層上に有機絶縁層を設けたことを特徴とする樹脂付複合箔、および支持体金属層上に有機系剥離層を形成し、この有機系剥離層上に極薄銅箔層を形成し、さらにこの極薄銅箔層上に有機絶縁層を形成する工程を含むことを特徴とする樹脂付複合箔の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体金属層と、該支持体金属層表面上に設けられた有機系剥離層と、該有機系剥離層上に設けられた極薄銅箔と、該極薄銅箔上に設けられた有機絶縁層とからなることを特徴とする樹脂付複合箔。

【請求項2】 前記有機絶縁層が、

(i)エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物、および

(ii)溶媒に可溶であり、かつエポキシ樹脂と重合可能なアルコール性水酸基以外の官能基を有する熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物からなることを特徴とする請求項1に記載の樹脂付複合箔。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂が、ポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂およびポリエーテルスルフォン樹脂からなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載の樹脂付複合箔。

【請求項4】 前記有機系剥離層が、チッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸からなる群から選択される化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂付複合箔。

【請求項5】 前記有機系剥離層が、チッ素含有化合物であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂付複合箔。

【請求項6】 前記有機系剥離層が、置換基を有するチッ素含有化合物であることを特徴とする請求項5に記載の樹脂付複合箔。

【請求項7】 前記置換基を有するチッ素含有化合物が置換基を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする請求項6に記載の樹脂付複合箔。

【請求項8】 前記置換基を有するトリアゾール化合物が、カルボキシベンゾトリアゾール、N',N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリアおよび3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾールからなる群から選択されることを特徴とする請求項7に記載の樹脂付複合箔。

【請求項9】 前記有機系剥離層が、イオウ含有化合物であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂付複合箔。

【請求項10】 前記イオウ含有化合物が、メルカブトベンゾチアゾール、チオシアン酸および2-ベンズイミダゾールチオールからなる群から選択されることを特徴とする請求項9に記載の樹脂付複合箔。

【請求項11】 前記有機系剥離層が、カルボン酸であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂付複合箔。

【請求項12】 前記カルボン酸が、モノカルボン酸であることを特徴とする請求項11に記載の樹脂付複合箔。

【請求項13】 前記モノカルボン酸が、オレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項12に記載の樹脂付複合箔。

【請求項14】 前記極薄銅箔が、12μm以下の厚さであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂付複合箔。

【請求項15】 前記極薄銅箔が、5μm以下の厚さであることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂付複合箔。

【請求項16】 前記支持体金属層が、銅、銅合金および銅被覆アルミニウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の樹脂付複合箔。

【請求項17】 支持体金属層に有機系剥離層を均一に形成する工程と、

この有機系剥離層の上に極薄銅箔層をメッキする工程と、

さらにこの極薄銅箔層の上に有機絶縁層を形成する工程と、を含むことを特徴とする樹脂付複合箔の製造方法。

【請求項18】 [A]支持体金属層と、

該支持体金属層表面上に設けられた有機系剥離層と、

該有機系剥離層上に設けられた極薄銅箔と、

該極薄銅箔上に設けられた有機絶縁層とからなる樹脂付複合箔と、

[B]絶縁基材層の片面または両面に内層回路が形成された銅張り積層板とを、

銅張り積層板の回路形成面に、前記樹脂付複合箔の有機絶縁層が接するように樹脂付複合箔を重ね、加熱加圧して積層したのち、

支持体金属層を剥離することを特徴とする多層銅張り積層板の製造方法。

【請求項19】 請求項18に記載された多層銅張り積層板の製造方法によって得られた多層銅張り積層板の極薄銅箔層に外層回路を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項20】 前記外層回路を、UV-YAGレーザーまたは炭酸ガスレーザーによるバイアホール形成工程、パネルメッキ工程およびエッチング工程により、形成することを特徴とする請求項19に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂付複合箔に関し、さらに詳しくは、高密度プリント配線板の製造に好適な樹脂付複合箔およびその製造方法、並びに該樹脂付複合箔を用いた多層銅張り積層板および多層プリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来より、電子材料で使用されるプリント配線板用積層板は、通常、ガラスクロス、クラフト紙、ガラス不織布等にフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸し、半硬化状態としたプリフレグの片面または両面に銅箔を張り合わせて積層するこ

とにより製造されていた。また銅張り積層板の両面に回路形成を行って内層材を作製し、さらにプリプレグを介して銅箔を両面に張り合わせることによっても多層プリント配線板が製造されていた。

【0003】近年になって、プリント配線板の高密度化に伴い、プリント配線板の表面に、微細な非貫通穴いわゆるバイアホールを設けることが一般化している。このようなバイアホールを形成する方法としては、レーザー光線やプラズマ加工などが挙げられる。この際にガラス繊維のような無機成分を含有するプリプレグを絶縁層として使用すると、レーザー光線やプラズマによる加工性が悪いので、無機成分を含有しない樹脂のみを絶縁層として使用する場合が多くなっている。このため、絶縁層として、半硬化状態の熱硬化性樹脂からなる樹脂フィルムや、銅箔の片面に樹脂を塗布し、半硬化させた樹脂付複合箔が用いられる。

【0004】樹脂フィルムや樹脂付複合箔は、回路形成されたプリント配線板（内層材）に積層され、回路形成やバイアホール形成を行って、プリント配線板に加工される。この方法により製造された積層板は、プリント配線板用として、実用上満足できる耐熱性、電気特性、耐薬品特性を有している。現在、樹脂付銅箔に用いられる銅箔は、12～35μmの電解銅箔が一般的であるが、さらに微細な回路を形成する場合は、より薄い銅箔を使用することが求められている。しかしながら、12μm以下の極薄銅箔に樹脂ワニスを塗布、加熱、乾燥することにより製造される樹脂付銅箔は様々な問題点を有している。

【0005】例示すると、塗布、加熱、乾燥の際に銅箔が非常に切れやすく、安定した製造が困難であることや、乾燥の際に塗布された樹脂層が収縮することによって樹脂付銅箔が変形して、いわゆるカールを非常に発生しやすくなるので、樹脂付銅箔としては、取り扱いが非常に悪いという問題があった。また樹脂付銅箔に用いられる樹脂配合物としては、樹脂層の割れを防止するために、本発明者らが、すでに提案しているような組成（特願平9-176565号）とすることが必要となり、樹脂配合組成が限定される場合があることなどの問題もあった。さらにまた極薄銅箔と内層回路とを組み合わせて、多層化する際に、内層回路の凹凸により、極薄銅箔が切れたり、シワを生じたりするという問題もあった。

【0006】このような問題に対して、積層の際に、プレス熱板と樹脂付銅箔との間に厚い銅箔や、プラスチックスのフィルムを挿入する方法が採られる方法が知られていた。また、特開平9-36550号公報に示されているように、支持体金属箔（キャリア）付極薄銅箔を用いて樹脂付複合箔を製造する方法も提案されていた。このような支持体金属箔付銅箔としては、支持体金属箔を薬液によって選択的に除去するタイプ（エッチャブルタイプ）や支持体金属箔を機械的に引き剥がすタイプ（ピーラブ

ルタイプ）が一般的である。

【0007】しかしながら、積層の際に、上記したようにプレス熱板と樹脂付銅箔との間に厚い銅箔や、プラスチックのフィルムを挿入する方法においては、銅箔やプラスチックフィルムのコストがかかる点や作業効率が悪くなる点が問題となる。またプラスチックスフィルムを使用した場合、プラスチックスのフィルムが静電気を帯びることにより作業環境内の塵がその表面に付着しやすくなり、これが製品に転写してエッティング不良などの問題を引き起こす問題がある。また、従来公知の支持体金属箔付銅箔を用いて、樹脂付複合箔を製造する際にも問題点があり、具体的には、エッチャブルタイプにおいては、エッティングおよびエッティング廃液の処理に伴う工程数の増大が問題となっている。また、ピーラブルタイプの場合には、支持体金属箔と極薄銅箔との接着強度を最適化することが困難であるという問題があった。すなわち、接着強度が低い場合には、基材と積層した後の支持体金属箔との引き剥がしは容易となるものの、有機絶縁層を形成するために、樹脂ワニスを塗布した後、加熱乾燥する際に、支持体金属箔と極薄銅箔との間で剥離が起こりやすく、極薄銅箔の膨れや支持体金属箔と極薄銅箔との間で分離を生じる場合があることから実際の製造は困難であった。これに対して支持体金属箔と極薄銅箔との接着強度を高めた場合は、樹脂ワニスの塗布および加熱乾燥工程では問題を生じることはないが、基材との積層後の支持体金属箔を引き剥がす工程において、引き剥がしが困難になったり、基材が引き剥がしに伴う応力により変形し、基材の残留歪みの増大や基材の割れ、内層回路の切断を起こしたりすることがあった。

【0008】また、銅張り積層板にバイアホールを形成する際に、レーザーを使用した場合は、レーザー穴開けによって生じた塵などを除去するため、洗浄液として苛性ソーダ溶液が使用され、これによって苛性ソーダ溶液に絶縁樹脂が侵され、絶縁樹脂層に形成されたバイアホール径が所望径以上に大きくなるという問題があった。一方、耐アルカリ性樹脂としては、エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物と、溶剤に可溶でアルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物があるが、この樹脂組成物はBステージ（半硬化）状態では割れやすいという欠点を有し、しかも、樹脂付銅箔の取り扱い時の変形などにより、絶縁樹脂層にクラックが入りやすく、使用が難しいという問題があった。

【0009】このような情況のもと、本発明者等は、以上のような課題を解決すべく鋭意検討した結果、支持体金属箔上に、有機系剥離層を介して設けられた極薄銅箔上に、有機絶縁層を設けることにより、上述した従来技術の技術的課題を解決することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の目的】本発明の目的は、上記のような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、樹脂ワニスの塗工、加熱乾燥の工程においても、支持体金属箔と極薄銅箔との間で剥離を生じることなく、かつ基材との積層後には極めて容易に支持体金属箔を剥離することができる樹脂付複合箔、およびレーザー、プラズマによる加工性に優れ、繊細な回路やバイアホールを有するプリント配線板を提供することにある。さらに耐アルカリ性に良好な樹脂付複合箔を用いた多層銅張り積層板および多層プリント配線板の製造方法を提供することにある。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る樹脂付複合箔は、支持体金属層と、該支持体金属層表面上に設けられた有機系剥離層と、該有機系剥離層上に設けられた極薄銅箔と、該極薄銅箔上に設けられた有機絶縁層とからなることを特徴としている。

【0012】前記有機絶縁層は、(i)エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物、および(ii)溶媒に可溶であり、かつエポキシ樹脂と重合可能なアルコール性水酸基以外の官能基を有する熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物からなることが好ましく、このような熱可塑性樹脂は、ポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂およびポリエーテルスルファン樹脂からなる群から選択されることが望ましい。

【0013】また前記有機系剥離層は、チッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸からなる群から選択される化合物であることが好ましい。チッ素含有化合物としては、カルボキシベンゾトリアゾール、N',N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリアおよび3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾールなどの置換基を有するトリアゾール化合物が挙げられる。

【0014】また、イオウ含有化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール、チオシアン酸および2-ベンズイミダゾールチオールなどが挙げられる。さらにまたカルボン酸としては、オレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。本発明に係る樹脂付複合箔の製造方法は、支持体金属層に有機系剥離層を均一に形成する工程と、この有機系剥離層の上に極薄銅箔層をメッキする工程と、さらにこの極薄銅箔層の上に有機絶縁層を形成する工程と、を含むことを特徴としている。

【0015】本発明に係る多層銅張り積層板の製造方法は、[A]支持体金属層と、該支持体金属層表面上に設けられた有機系剥離層と、該有機系剥離層上に設けられた極薄銅箔と、該極薄銅箔上に設けられた有機絶縁層とからなる樹脂付複合箔と、[B]絶縁基材層の片面または両面に内層回路が形成された銅張り積層板とを、銅張り積層板の回路形成面に、前記樹脂付複合箔の有機絶縁層が接するように樹脂付複合箔を重ね、加熱加圧して積層したのち、支持体金属層を剥離することを特徴としている。

る。

【0016】本発明に係る多層プリント配線板の製造方法は、上記記載された多層銅張り積層板の製造方法によって得られた多層銅張り積層板の極薄銅箔層に外層回路を形成することを特徴としている。なお、前記外層回路は、UV-YAGレーザーまたは炭酸ガスレーザーによるバイアホール形成工程、パネルメッキ工程およびエッティング工程によって形成することができる。

【0017】

10 【発明の具体的な説明】以下、本発明の樹脂付複合箔についてさらに詳細に説明する。本発明の樹脂付複合箔は、支持体金属層と、該支持体金属層表面上に設けられた有機系剥離層と、該有機系剥離層上に設けられた極薄銅箔と、該極薄銅箔上に設けられた有機絶縁層とからなることを特徴としている。

【0018】図1は、本発明に係る樹脂付複合箔の一態様を示す模式的断面図である。図示されるように、本態様の樹脂付複合箔1は、支持体金属層2上に、有機系剥離層3および極薄銅箔4をこの順序で形成された複合箔の極薄銅箔上に有機絶縁層5が形成されている。支持体金属層2としては、本発明で使用する有機系剥離層が銅と化学結合を形成することから、銅または銅合金からなるものが好ましく用いられる。この場合、剥離後の支持体金属層を銅箔製造の原料として再利用できるので、リサイクルできるという利点を有している。また、支持体金属層として、銅および銅合金以外の支持体材料、たとえば銅メッキを施したアルミニウムを使用することもできる。支持体金属層の厚さは限定されず、厚さ10~18μmの箔であってもよい。支持体金属層が比較的薄くなると、これを箔と記すこともあるが、支持体金属層は通常の箔より厚くてもよく、たとえば約5mm以下により厚い支持体シートを用いることもできる。

【0019】本発明において、有機系剥離層3としては、チッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸からなる群から選択される有機化合物が好適に使用される。チッ素含有化合物としては、置換基(官能基)を有するチッ素含有化合物が好ましい。このうち、置換基(官能基)を有するトリアゾール化合物、たとえばカルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)、N',N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリア(BTD-U)および3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール(AT A)などが特に好ましい。

【0020】また、イオウ含有化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、チオシアン酸(TCA)および2-ベンズイミダゾールチオール(BIT)等を例示できる。カルボン酸としては、たとえば高分子量カルボン酸が使用され、このようなカルボン酸のうち、モノカルボン酸、たとえば動物または植物脂肪あるいは油脂から誘導される脂肪酸が好ましい。これらは飽和であっても、またオレイン酸、リノール酸およびリノレイ

ン酸などの不飽和脂肪酸であってもよい。

【0021】このような有機化合物からなる有機系剥離層が形成されていると、支持体金属層と極薄銅箔との間で剥離を生じることなく、かつ基材との積層後には極めて容易に支持体金属層を剥離することができる。本発明の樹脂付複合箔に使用される極薄銅箔4は、厚みが12μm以下、好ましくは5μm以下である。12ミクロンを超える厚さを有する銅箔は、支持体金属層なしで取り扱いできる。

【0022】本発明に係る樹脂付複合箔において有機絶縁層を形成するものとしては、電気、電子用として市販されている絶縁樹脂であれば特に制限なく使用することができるが、レーザーによる穴開け後のバイアホール洗浄液として、アルカリ性溶液を使用するため、耐アルカリ性に優れた絶縁性樹脂が好ましい。このような絶縁性樹脂としては、(i)エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物と、(ii)溶剤に可溶で、アルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂とを含む絶縁性樹脂組成物を使用することが好ましい。

【0023】なお、前記(i)エポキシ樹脂配合物には、硬化促進剤が含まれていてもよい。このような絶縁性樹脂組成物をメチルエチルケトンなどの溶剤に溶解して、樹脂ワニスとして使用することができる。なお、上記絶縁性樹脂組成物は、Bステージで割れやすいという欠点があり、支持体を使用しない樹脂付銅箔の樹脂層としては、従来使用が困難であったが、支持体付複合箔の有機絶縁層として使用すると、銅箔の取り扱い時の変形が少なくなり、使用可能であることを、本発明者らは見出した。

【0024】(i)エポキシ樹脂配合物に使用されるエポキシ樹脂としては、電気、電子材料に使用される品種のものであれば特に制限なく使用できる。例示すると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール樹脂およびグリシジルアミン型エポキシ樹脂などである。またエポキシ樹脂の硬化剤としては、本発明では樹脂付複合箔に使用するという観点から、室温で活性が低く、かつ加熱により硬化する、いわゆる潜在性硬化剤が好適であり、このような潜在性硬化剤としては、ジシアソニアミド、イミダゾール類、芳香族アミン類、フェノールノボラック樹脂およびクレゾールノボラック樹脂などが使用される。(i)エポキシ樹脂配合物には、エポキシ樹脂とその硬化剤との反応を促進するため、硬化促進剤が含まれていてもよい。硬化促進剤としては、3級アミン類、イミダゾール類などが使用される。

【0025】このような(i)エポキシ樹脂配合物は、本発明で使用する絶縁性樹脂組成物の総量100重量部に対して、95~50重量部の量で配合されていることが

望ましい。絶縁性樹脂組成物中の(i)エポキシ樹脂配合物の配合量が、50重量部未満では、FR-4などの基材との接着性が低下することがあり、また95重量部を越えると、支持体金属層とを組み合わせた樹脂付銅箔であっても、樹脂層が非常に割れやすくなり、取り扱い性が非常に悪くなる。

【0026】(ii)溶剤に可溶で、アルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルфон樹脂などが好適である。なお、これらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用してもよい。このような(ii)熱可塑性樹脂は、メチルエチルケトンなどの溶剤に溶解し、エポキシ樹脂配合物と組み合わせたワニス化が可能である。

【0027】一般にエポキシ樹脂は、アルコール性水酸基との反応性が非常に低く、反応性官能基として、アルコール性水酸基のみを有する熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂を架橋させることは困難である。このため、反応性官能基としてアルコール性水酸基のみを有する熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に配合しても、耐水性や耐熱性の低下を引き起こすことがあり、プリント配線板用の材料としては好ましくない。アルコール性水酸基以外の反応性官能基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられ、このような官能基を有する熱可塑性樹脂を使用することにより、硬化の際に熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂とが容易に架橋するので、上記問題点(耐熱性、耐水性の低下)を回避することができる。

アルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂の配合量としては、絶縁性樹脂組成物の総量100重量部に対して5~50重量部であることが望ましい。なお、アルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂の量が、5重量部未満であると、樹脂配合物の流動性が非常に大きくなるため、プレス成形後の絶縁樹脂層の厚さが不均一になりやすいので、好ましくない。また、50重量部を越えると、乾燥工程後の冷却の際に、絶縁樹脂層の収縮量が大きくなるため、樹脂付複合箔の変形(カール)が生じやすくなり、支持体金属層と極薄銅箔とが剥離があるので、安定した生産に支障を来す場合がある。

【0028】なお、上記有機絶縁層には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の樹脂成分、たとえば熱硬化性ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂が添加されていてもよい。このような樹脂が添加されていると、耐炎性を向上させたり、樹脂流動性を改良させたりすることができる。このような有機絶縁層は、部分的に硬化された半硬化状態(Bステージ)にある。このような状態にすることによって、積層時の樹脂流れ性や、内層回路の埋め込み性を管理することができる。有機絶縁層の厚さは特に制限されるもの

ではないが、内層回路の埋め込み性や絶縁性を確保するために、30～100μm程度であることが望ましい。

【0029】次に、本発明の樹脂付複合箔の製造方法について説明する。本発明に係る樹脂付複合箔の製造方法は、支持体金属層の上に、有機系剥離層を均一に形成する工程と、この有機系剥離層の上に極薄銅箔層をメッキする工程と、さらにこの極薄銅箔層の上に有機絶縁層を形成する工程とを含む。

【0030】まず、本発明では支持体金属層の上に、有機系剥離層を形成する。この有機系剥離層を形成する際に、予め支持体金属層の表面を酸洗いおよび水洗して、支持体金属層表面に形成された酸化被膜を除去してもよい。有機系剥離層は、浸漬法または塗布法、あるいは支持体上に均一な層を形成するいかなる方法で形成してもよい。たとえば、浸漬法では、トリアゾール類などの有機化合物からなる水溶液に支持体金属層を浸漬して有機系剥離層を形成する。水溶液の濃度は0.01～10g/L、特に0.1～10g/Lが好ましく、浸漬時間は5～60秒間が好ましい。濃度が高いことや浸漬時間が長いことで形成される剥離層の効果が薄れることはなく、経済性や生産性の観点からは好ましくない。溶液から支持体を取り出した後、過剰な付着物は水で洗浄して、非常に薄い有機系剥離層のみが支持体表面に残るようになることが好ましい。洗浄後の剥離層の厚さは、通常30～100Å、特に好ましくは30～60Åの範囲にあればよい。

【0031】次に、こうして形成された有機系剥離層上に、極薄銅箔層を形成する。極薄銅箔層は、支持体金属層上に設けられた有機系剥離層上にメッキ浴を用いてメッキされる。銅をメッキするには、ピロリン酸銅メッキ浴、酸性硫酸銅メッキ浴、シアノ化銅メッキ浴等を用いる方法などを挙げることができる。どのようなタイプのメッキ浴を用いた方法でも適用可能であるが、目的に応じて好ましいタイプのメッキ浴を選択できる。

【0032】極薄銅箔層とその上に形成される有機絶縁層との接着をよくするために、従来公知の方法により極薄銅箔表面に結合促進処理、たとえばメッキ条件を調節して箔の表面に導電性微粒子群を電着させる粗化処理（コフ付処理）を施してもよい。粗化処理の例は、たとえば米国特許第3,674,656号公報に開示されている。さらにまた極薄銅箔、あるいは粗化処理を施した極薄銅箔の表面には、極薄銅箔の酸化を防止するために、防錆処理を施してもよい。防錆処理は、単独で行っても、粗化処理後に行ってもよい。防錆処理は、一般的には、極薄銅箔の表面に亜鉛、クロム酸亜鉛、ニッケル、スズ、コバルトおよびクロムから選択される一種をメッキすることで行われる。このような方法の例は、米国特許第3,625,844号公報に開示されている。

【0033】次に、極薄銅箔表面に有機絶縁層を形成する。有機絶縁層の形成方法は特に制限されるものではな

く、たとえば上記した(i)エポキシ樹脂配合物と、上記した(ii)熱可塑性樹脂を溶解性溶剤に溶解したものとを組み合わせた樹脂ワニスを塗布することによって形成することができる。溶解性溶媒としては、特に制限されるものではないが、たとえばメチルエチルケトンなどが使用される。また、使用される溶解性溶媒と(i)熱可塑性樹脂との組成比は、樹脂ワニスが塗布できるような粘度となるものであれば特に制限されるものではない。

【0034】有機絶縁層を形成した後、通常、加熱乾燥して、樹脂付複合箔を得ることができる。加熱乾燥条件としては、生産性、溶剤の回収効率の観点から、130～200°Cで、1～10分とすることが望ましいが、使用する絶縁性樹脂組成物の樹脂組成や使用する溶剤の種類によって、適宜選択すればよく、特に限定されるものではない。

【0035】このような加熱乾燥条件であれば、有機絶縁層は、部分的に硬化された半硬化状態（Bステージ）となり、積層時の樹脂流れ性や、内層回路の埋め込み性を管理することができる。こうして得られた本発明に係る樹脂付複合箔[A]と、[B]絶縁基材層の片面または両面に内層回路が形成された銅張り積層板とを、銅張り積層板の回路形成面に、前記樹脂付複合箔の有機絶縁層が接するように樹脂付複合箔を重ね、加熱加圧して積層したのち、支持体金属層を剥離すると、有機系剥離層が存在するため支持体金属層が積層体から剥離され、多層銅張り積層板を製造することができる。

【0036】絶縁基材としては、一般に電子機器用途として使用されている樹脂基材であれば特に限定されずに使用が可能であり、たとえばFR-4基材（ガラス繊維強化エポキシ）、紙-フェノール基材、紙-エポキシ基材などが挙げられる。銅張り積層板と樹脂付複合箔との積層は、プレス成形やロールラミネートなどにより、加熱、加圧しながら行われ、これにより、半硬化状態の有機絶縁層は、硬化状態となる。

【0037】支持体金属層を剥離して、極薄銅箔を多層銅張り積層板表面に露出させ、その積層板にドリルによる貫通孔を作製したり、UV-YAGレーザーおよび炭酸ガスレーザーなどのレーザーまたはプラズマによってパイアホールの形成を行ったのち、パネルメッキ処理、エッチングによる回路形成を行うことにより、多層プリント配線板を製造することができる。

【0038】また、このような多層プリント配線板の製造工程を繰り返すことによって、さらになる多層プリント配線板を作製することができる。

【0039】

【発明の効果】本発明に係る樹脂付複合箔によれば、銅張り積層板製造時に、支持体金属層と極薄銅箔との間で、膨れや剥れを生じることがない。また極薄銅箔を使用した樹脂付複合箔でありながら、その取り扱い性にも優れている。さらに、上記樹脂付複合箔を用いて製造さ

れる銅張り積層板は、レーザー加工性に優れ、微細な回路形成も容易である。

【0040】また、極薄銅箔を有する複合箔と特定の樹脂組成物とを用いて樹脂付複合箔とすることで、微細な回路やレーザー、プラズマによるバイアホールの形成性に優れたプリント配線板を提供することができる。

【0041】

【実施例】以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0042】

【実施例1】支持体金属層として、厚さ35μmの電解銅箔を用意した。このような電解銅箔は粗面（マット面）および平滑（光沢）面を有している。その光沢面側に、以下のようにして、有機系剥離層を形成し、次いで1次銅メッキ、2次銅メッキ、粗化処理および防錆処理を行った。

(A) 剥離層形成

前記支持体金属層として使用する電解銅箔を、30°Cのカルボキシベンゾトリアゾール（CBTA）2g/L溶液に30秒間浸漬した後に取り出し、水洗いしてCBTAの有機系剥離層を形成した。

(B) 1次銅メッキ

電解銅箔の光沢面側に形成された有機系剥離層の表面に、銅17g/L、ビロリン酸カリウム500g/Lを含む、pH8.5のビロリン酸銅メッキ浴を用いて、浴温50°C、電流密度3A/dm²で陰極電解し、厚さ1μmの銅層を析出させた。

(C) 2次銅メッキ

形成された極薄銅箔の表面を水洗し、銅80g/Lおよび硫酸150g/Lを含む硫酸銅メッキ浴を用いて、浴温50°C、電流密度60A/dm²で陰極電解し、2μmの銅層を析出させ、全体で3μm厚の極薄銅箔層とした。

(D) 粗化処理

このように形成された極薄銅箔層の表面に従来公知の方法により、粗化処理を施した。

(E) 防錆処理

粗化処理が施された極薄銅箔層の表面に従来公知の方法により亜鉛クロメートの防錆処理を施し、複合銅箔を得た。

	配合比率
1) エポキシ樹脂配合物	80重量部 (固形分換算)
2) 溶剤に可溶で、アルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂	20重量部
3) メチルエチルケトン	全体の固形分を30重量%に調整

【0049】次に、このようにして得られた樹脂付複合箔を、予め両面に回路形成がなされたFR-4銅張り積層板

*た。

【0043】このようにして得られた複合銅箔の極薄銅箔面に、下記組成の絶縁性樹脂組成物を、固形分の厚さが80μmになるように塗布し、オーブン中、150°Cで4分間加熱して、溶剤を除去し、乾燥して樹脂を半硬化させて、樹脂付複合箔を作製した。このときの支持体銅箔と極薄銅箔との間に膨れや剥れを生じることはなかった。

【0044】1) エポキシ樹脂配合物

10 1-①エポキシ樹脂

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三井石油化学製、商品名エポミックR-140）および0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成製、商品名エポトートYD-CN-704）を、重量比100:100で混合して、調製した。

【0045】1-②エポキシ樹脂硬化剤

エポキシ樹脂硬化剤（三井東圧化学製、商品名ミレックスXL-225）を、上記エポキシ樹脂に対して、当量添加した。

20 1-③エポキシ樹脂硬化促進剤

エポキシ樹脂硬化促進剤（四国化成工業製、商品名キュアゾール2PZ）を上記エポキシ樹脂に対して1重量部添加した。

【0046】以上のエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂硬化促進剤をジメチルホルムアミドに50%溶液となるように溶解して、エポキシ樹脂配合物を調製した。

2) 溶剤に可溶で、アルコール性水酸基以外のエポキシ樹脂と重合可能な官能基を有する熱可塑性樹脂

30 原料ポリビニルアルコールの重合度2400、アセタール化度80、アセトアルデヒド/ブチルアルデヒド=50/50（モル比）、水酸基濃度17重量%、カルボキシル基濃度1重量%のカルボキシル基変性ポリビニルアセタール樹脂を使用した。

【0047】これらの成分およびメチルエチルケトンを、以下の表1に示される比率で配合して、樹脂組成物を得た。

【0048】

【表1】

（コア厚さ0.6mm、銅箔厚さ35μm）の両面に、樹脂付複合箔の樹脂層が、FR-4銅張り積層板と接するように

重ねて、 2.5 kgf/cm^2 の圧力にて、 175°C 、60分間加熱加圧して、樹脂層を硬化させた。冷却後、支持体銅箔を引き剥がして、4層の導体層（銅箔層）を有する多層銅張り積層板を得た。このときの支持体銅箔と極薄銅箔との間の引き剥がし強さ（JIS-C-6481に準拠）は、 0.01 kgf/cm と極めて低く、引き剥がしは容易であった。この多層銅張り積層板を用いて、以下に示す方法により多層銅張り積層板に、バイアホールの形成および回路形成を行い、多層プリント配線板を得た。

【0050】1)UV-YAGレーザーによるバイアホール形成（穴径 $100 \mu\text{m}$ ）。

2)10%NaOH溶液による基板の洗浄。

3)パネルメッキ（厚み $12 \mu\text{m}$ ）処理。

4)エッチングによる回路形成（線幅／線間 = $60 \mu\text{m} / 60 \mu\text{m}$ ）。

このようにして得られた多層プリント配線板は、レイアップの際にも樹脂の割れがなく、極薄銅箔を用いていることから、UV-YAGレーザーによるバイアホール形成が容易であり、アルカリ洗浄液による樹脂層の溶解もなく、所望径のバイアホールが得られ、線幅／線間 = $60 \mu\text{m} / 60 \mu\text{m}$ の回路形成も可能であった。

【0051】

【実施例2～4】実施例1と全く同様の手順により、支持体金属層として厚さ $3.5 \mu\text{m}$ の電解銅箔を3枚用意し、支持体電解銅箔上に有機系剥離層を形成したのち、それぞれ1次銅メッキにより厚さ $1 \mu\text{m}$ の銅を析出させたのち、2次銅メッキにより実施例2では厚さ $4 \mu\text{m}$ 、実施例3では $8 \mu\text{m}$ 、実施例4では $11 \mu\text{m}$ の銅を析出させ、全体の厚さが、実施例2では $5 \mu\text{m}$ 、実施例3では $9 \mu\text{m}$ 、実施例4では $12 \mu\text{m}$ の極薄銅層を支持体銅箔上に形成した。

【0052】このように形成された厚みの異なる3種類*

*の支持体付複合箔を用いて、実施例1と同様の方法により、樹脂付複合箔、多層銅張り積層板および多層プリント配線板を得た。このときも、支持体銅層と極薄銅箔との間に、膨れや剥れを生じることはなかった。また、支持体銅箔と極薄銅箔との間の引き剥がし強さは、実施例2では 0.01 kgf/cm 、実施例3では 0.01 kgf/cm 、実施例4では 0.02 kgf/cm 、と、いずれも極めて低く、引き剥がしは容易であった。またレイアップの際にも樹脂の割れがなく、バイアホール形成も容易であり、線幅／線間 = $60 \mu\text{m} / 60 \mu\text{m}$ の回路形成も可能であった。

【0053】

【比較例1】粗化面に実施例1と同様な方法により粗化処理、防錆処理を行った支持体銅箔を有しない厚さ $7 \mu\text{m}$ の電解銅箔を用いて、実施例1と同様の方法によって、樹脂付銅箔（樹脂層の厚さ $8.0 \mu\text{m}$ ）、多層銅張り積層板、多層プリント配線板を得た。このときに樹脂付銅箔は、強くカールしておりレイアップは困難であり、カールによる割れや樹脂の剥がれを生じた。また、多層銅張り積層板は、表面にシワが発生したことにより、穴径 $100 \mu\text{m}$ のバイアホール形成や線幅／線間 = $60 \mu\text{m} / 60 \mu\text{m}$ の回路形成は、一部困難であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る樹脂付複合箔の一態様を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

1・・樹脂付複合箔

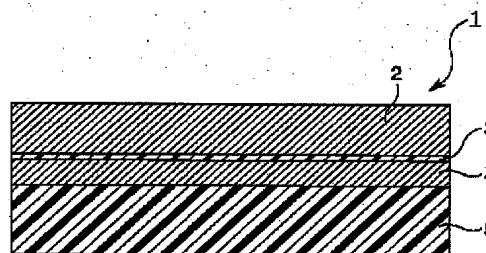
2・・支持体金属層

3・・有機系剥離層

4・・極薄銅箔

5・・有機絶縁層

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.C1.7

H05K 3/46

識別記号

F I

H05K 3/46

テーマコード(参考)

T